

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001329383

PUBLICATION DATE : 27-11-01

APPLICATION DATE : 27-06-00

APPLICATION NUMBER : 2000192993

APPLICANT : NISSHIN STEEL CO LTD;

INVENTOR : SUGAWARA KAZUYOSHI;

INT.CL. : C23C 28/00 B05D 7/14 B32B 15/08 C22C 18/04 C23C 2/26 // C23F 11/00

TITLE : COATED METALLIC SHEET HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coated metallic sheet which has both of excellent corrosion resistance in flat parts, flawed parts of coating films, etc., and excellent corrosion resistance at cut end faces and the flawed parts of the coating films in combination.

SOLUTION: The metallic sheet possessing a plating layer having a metallic structure which consists of 4 to 10 mass% Al, 1 to 4 mass% Mg, and if necessary, 0.002 to 0.1 mass% Ti, 0.001 to 0.45% B and the balance Zn and inevitable impurities and has a [primary crystal Al phase] or [primary crystal Al phase) and (Zn single phase) co-existing in the base of [the ternary eutectic structure of Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg) is provided with a chemical conversion treated film formed on the surface of the plating layer, a primer coating film formed on the surface of this chemical conversion treated film and a finish coating film formed on the primer coating film.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-329383  
(P2001-329383A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	C 4 D 0 7 i
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	A 4 F 1 0 0
			L 4 K 0 2 7
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G 4 K 0 4 4
C 2 2 C 18/04		C 2 2 C 18/04	4 K 0 6 2
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-192993 (P2000-192993)	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 1 号
(22) 出願日	平成12年 6 月 27 日 (2000. 6. 27)	(72) 発明者	公文 史城 千葉県市川市高谷新町 7 番地の 1 日新製 鋼株式会社技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-188569	(72) 発明者	大崎 勝久 千葉県市川市高谷新町 7 番地の 1 日新製 鋼株式会社技術研究所内
(32) 優先日	平成11年 7 月 2 日 (1999. 7. 2)	(74) 代理人	100064414 弁理士 磯野 道造
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-71698 (P2000-71698)		
(32) 優先日	平成12年 3 月 15 日 (2000. 3. 15)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた塗装金属板

(57) 【要約】

【課題】 平坦部や塗膜傷付き部などにおける優れた耐食性と、切断端面部や塗膜傷付き部における優れた耐食性の両方を兼ね備える塗装金属板を提供する。

【解決手段】 Al : 4 ~ 10 質量%、Mg : 1 ~ 4 質量%及び必要に応じて Ti : 0.002 ~ 0.1 質量%、B : 0.001 ~ 0.45%及び残部が Zn 及び不可避免的不純物からなり、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 Al 相〕又は〔初晶 Al 相〕と〔Zn 単相〕が混在した金属組織を有しているめっき層を有する金属板に、前記めっき層の表面に形成された化成処理皮膜、前記化成処理皮膜の表面に形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜を設ける。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al: 4~10質量%、Mg: 1~4質量%及び残部がZn及び不可避免の不純物からなり、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕または〔初晶Al相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織を有しているめっき層を有する金属板に、前記めっき層の表面に形成された化成処理皮膜、前記化成処理皮膜の表面に形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜を設けてなる耐食性に優れた塗装金属板。

【請求項2】 Alが4~10質量%、Mgが1~4質量%、Tiが0.002~0.1質量%、Bが0.001~0.45質量%及び残部がZn及び不可避免の不純物からなり、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕または〔初晶Al相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織を有しているめっき層を有する金属板を基材とし、前記めっき層の表面に形成された化成処理皮膜、前記化成処理皮膜の表面に形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜を設けてなる耐食性に優れた塗装金属板。

【請求項3】 前記化成処理皮膜が非クロム系の化成処理膜であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の耐食性に優れた塗装金属板。

【請求項4】 化成処理皮膜の表面に防錆剤としてクロム酸ストロンチウムを不揮発成分に対して10~60質量%配合した塗膜が形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜が設けられていることを特徴とする、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の耐食性に優れた塗装金属板。

【請求項5】 化成処理皮膜の表面に非クロム系防錆剤を不揮発成分に対して2~50質量%配合した塗膜が形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜が設けられていることを特徴とする、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の耐食性に優れた塗装金属板。

【請求項6】 化成処理皮膜の表面に形成された下塗り塗膜に体質顔料以外の防錆剤を含まないことを特徴とする、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の耐食性に優れた塗装金属板。

【請求項7】 前記塗装金属板が、建築用の内・外装建材用鋼板、家電製品、自動販売機、事務機器、自動車またはエアコン室外機用の金属板であることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の耐食性に優れた塗装金属鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、耐食性に優れた塗装金属板に関する。より詳しくは、Al: 4~10質量%、Mg: 1~4質量%及び残部がZn及び不可避免の不純物からなるZn-A1-Mg系のめっき層あるいはA

l: 4~10質量%、Mg: 1~4質量%、Ti: 0.002~0.1質量%、B: 0.001~0.45質量%及び残部がZn及び不可避免の不純物からなるZn-A1-Mg(-Ti-B)系のめっき層を有する耐食性に優れた塗装金属板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から建物の内・外装建材用の金属板として塗装溶融亜鉛めっき鋼板等が使用されている。近年大気汚染が進行し、大気や雨水が硫酸化合物や窒素化合物などにより酸性化されてきているために、このような内・外装建材用の金属板の平坦部、切断端面部及び塗膜傷付き部などの塗膜下で亜鉛めっき層の腐食速度が増大し、耐久性が懸念される状況となっている。例えば、平坦部の腐食は、Cl<sup>-</sup>イオン等の腐食性イオンが塗膜を透過し、亜鉛めっき層の腐食が生じて、体積膨張したZn系の腐食物により塗膜を押し上げられ、その結果外観上、塗膜ふくれとして確認される。

【0003】 そこで、このように耐食性の点で問題のある従来の溶融亜鉛めっき鋼板に代わって、塗装原板としてより優れた耐食性を有する溶融Zn-A1系めっき鋼板を使用する比率が増加する傾向にある。即ち、Zn-A1系めっき層におけるAlの含有量を増加させると、平坦部や塗膜傷付き部などの耐食性を向上させることができる。しかしながら、塗装溶融Zn-A1めっき鋼板のAlの含有量を増加させると、平坦部や塗膜傷付き部などの耐食性を向上させることはできるが、切断端面部の耐食性については必ずしも満足できるものではない。例えば、塗装溶融Zn-55%Alめっき鋼板の切断端面部においては、Zn-A1めっき層のZn-rich相が選択に腐食されて腐食生成物が生じ、この腐食生成物により塗膜が持ち上げられて、エッジクリープと称する塗膜ふくれや塗膜の剥離が生じて、耐食性が低下するという問題がある。

【0004】 これに対して、塗装溶融Zn-55%Alめっき鋼板の切断端面部の耐食性を改善する方法として、例えば、クロム酸ストロンチウム又はクロム酸カルシウムを下塗り塗料の不揮発分に対して30~70質量%配合した塗料を用いて、端面耐食性を向上する方法（特公平2-36384号公報）などが知られている。

【0005】 しかしながら、この方法で処理された塗装溶融Zn-55%Alめっき鋼板において、塩水噴霧試験の評価では従来から使用されている下塗り塗料を用いた同塗装鋼板に比較してある程度の端面耐食性の改善が見出されたが、実使用環境の大気環境下ではその改善効果は、顕著なものではない。更に、この方法で処理された塗装溶融Zn-55%Alめっき鋼板は、高温多湿環境下で十分な耐湿性を示さず、また、平坦部でも塗膜ふくれが発生することがある。また、建築用の内・外装建材用鋼板に加えて、冷蔵庫、洗濯機、電子レンジ等の家電製品、自動販売機、事務機器、自動車、エアコン室外

機等に使用されている金属板等も同様にして、高い耐食性が望まれている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】即ち、塗装溶融Zn-A1系めっき鋼板においては、従来の塗装溶融亜鉛めっき鋼板に比べて平坦部や塗膜傷付き部などの耐食性の改善は見られたが、切断端面部の耐食性が必ずしも満足できるものではなかった。したがって、本発明の課題は、このような問題を解決し、平坦部や塗膜傷付き部などにおける優れた耐食性と、切断端面部や塗膜傷付き部における優れた耐食性の両方を兼ね備える塗装金属板を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、金属板として特定のZn-A1-Mg系のめっき層又はZn-A1-Mg(-Ti-B)系のめっき層を有する金属板を使用し、その上に化成処理皮膜、下塗り塗膜及び上塗り塗膜を設けると、切断端面部における耐食性と、塗膜傷付き部における耐食性がバランスよく優れているという従来技術では二律背反の性質をバランス良く兼ね備えた塗装金属板が得られることを見い出して、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の第一の態様における耐食性に優れた塗装金属板は、Al:4~10質量%、Mg:1~4質量%及び残部がZn及び不可避的不純物からなり、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕又は〔初晶Al相〕と〔Zn单相〕が混在した金属組織を有しているめっき層を有する金属板に、前記めっき層の表面に形成された化成処理皮膜、前記化成処理皮膜の表面に形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜を設けたことを特徴とする。

【0009】また、本発明の第二の態様における耐食性に優れた塗装金属板は、Alが4~10質量%、Mgが1~4質量%、Tiが0.002~0.1質量%、Bが0.001~0.45質量%及び残部がZn及び不可避的不純物からなり、〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕又は〔初晶Al相〕と〔Zn单相〕が混在した金属組織を有しているめっき層を有する金属板を基材とし、前記めっき層の表面に形成された化成処理皮膜、前記化成処理皮膜の表面に形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜を設けてなることを特徴とするものである。

【0010】本発明に係るこれらの第一及び第二の態様における耐食性に優れた塗装金属板は、めっき層中にAl及びMgを含有しているので金属板の平坦部の耐食性はもとより、塗装金属板の塗膜傷付き部や切断端面部近傍の塗膜下ではめっき層中のAlとMgが緻密で難溶性の腐食生成物を形成する作用を示し、さらに、この安定

な腐食生成物が外部から侵入してくる腐食性イオンを遮蔽する作用を有しているため、塗膜傷付き部、切断端面やその近傍に塗膜ふくれやさびが発生しにくい。

【0011】また、前記第一及び第二の態様における耐食性に優れた塗装金属板において、前記化成処理皮膜が従来のクロム系化成処理皮膜でもあるいは非クロム系の化成処理膜でもよい。クロム化合物は、環境への配慮から鋼材中に含まない方が好ましい態様が増加しつつある。従って、前記化成処理皮膜が非クロム系の化成処理膜とすると、環境への配慮のある耐久性の高い鋼板を提供することが可能となる。

【0012】また、前記第一及び第二の態様における耐食性に優れた塗装金属板において、化成処理皮膜の表面に防錆剤としてクロム酸ストロンチウムを不揮発成分に対して10~60質量%配合した塗膜が形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜が設けられていることを特徴とするものである。クロム酸ストロンチウムは、非常に優れた防錆効果を発揮する化合物である。本発明の第一及び第二の態様における塗装金属板において、化成処理皮膜の表面に防錆剤としてクロム酸ストロンチウムを使用することによって、特に塗膜傷付き部、切断端面やその近傍に対して優れた防錆効果を発揮する。

【0013】また、前記第一及び第二の態様における耐食性に優れた塗装金属板において、化成処理皮膜の表面に非クロム系防錆剤、例えばシリカ-カルシウム系防錆剤を不揮発成分に対して2~50質量%配合した塗膜が形成された下塗り塗膜及び前記下塗り塗膜の上に形成された上塗り塗膜が設けられていることを特徴とするものである。クロム化合物は、環境への配慮から鋼材中に含まない方が好ましい態様が増加しつつある。従って、前記化成処理皮膜が非クロム系の化成処理膜とすると、環境への配慮のある耐久性の高い鋼板を提供することが可能となる。また、前記第一及び第二の態様における耐食性に優れた塗装金属板において、化成処理皮膜の表面に防錆剤を含まない下塗り塗膜が設けられていることを特徴とするものである。本発明において、下塗り塗膜に防錆顔料を含まなくとも同様に耐久性の高い金属板が得られる。

【0014】また、前記第一及び第二の態様における耐食性に優れた塗装金属板において、前記塗装金属板が、建築用の内・外装建材用鋼板、家電製品、自動販売機、事務機器、自動車又はエアコン室外機用の金属板であることを特徴とするものである。建築用の内・外装建材用鋼板、家電製品、自動販売機、事務機器、自動車又はエアコン室外機用の金属板、特に鋼板は、高い耐久性を要求されるものである。本発明における塗装金属板を用いることによって、塗膜傷付き部、切断端面やその近傍に塗膜ふくれやさびが発生しにくい製品の製造が可能となる。

## 【0015】

【発明の実施の態様】以下、本発明の実施の態様を詳細に説明する。本発明において使用される金属板は、Zn-A1-Mg系めっき鋼板であって、本願出願人の特開平10-226865公報で開示された溶融Zn-A1-Mg系めっき金属板（第一の態様）又は本願出願人の特開平10-306357号公報で開示された溶融Zn-A1-Mg系めっき金属板（第二の態様）である。本発明の第一の態様における溶融Zn-A1-Mg系めっき金属板は、A1：4～10質量%、Mg：1～4質量%及び残部がZn及び不可避免的不純物からなる溶融Zn-A1-Mgめっき層を金属板表面に形成した耐食性に優れた溶融めっき金属板であり、めっき層が〔A1/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶A1相〕又は〔初晶A1相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織を有している。

【0016】また、本発明の第二の態様における溶融Zn-A1-Mg（-Ti-B-）系めっき金属板は、A1：4～10質量%、Mg：1～4質量%、Ti：0.002～0.1質量%、B：0.001～0.045質量%、残部がZn及び不可避免的不純物からなる溶融Zn-A1-Mgめっき層を金属板表面に形成した耐食性に優れた溶融めっき金属板であり、めっき層が〔A1/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶A1相〕又は〔初晶A1相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織を有している。

【0017】これらの第一の態様及び第二の態様における金属板の相違は、めっき層中に所定量のTi及びBを含有するか否かの点にあり、各々同様の作用効果を示すものである。これらの第一の態様及び第二の態様における金属板におけるめっき層中のA1は、めっき層の耐食性の向上と当該金属板製造時のめっき浴中のドロス発生を抑制する作用を有している。A1含有量を4～10質量%の範囲に特定したのは下記の理由からである。即ち、A1含有量が4質量%未満では耐食性の向上効果が十分ではなく、またMg酸化物系のトップドロス発生を抑制する作用が低く、めっき後の表面平滑性が悪く塗装外観を損ねる原因となる。逆に、A1含有量が10質量%を超えると、めっき層と母材鋼板との界面でFe-A1系合金層の成長が著しくなり、めっき層の加工性及びめっき層の密着性が低下し、塗装鋼板を加工した場合に大きな塗膜割れ及び塗膜剥離の原因となる。最も好ましいA1含有量は5.0～7.0質量%である。

【0018】金属板のめっき層中のMgは、めっき層表面に均一かつ緻密で安定な腐食生成物を生成させて当該めっき層の耐食性を著しく高める作用を有する。Mg含有量1～4質量%の範囲に特定したのは下記の理由からである。即ち、Mg含有量が1質量%未満では腐食生成物を均一に生成させる作用が十分ではなく、また4質量%を超えてもMgによる耐食性向上効果は飽和し、逆に

Mg酸化物系のトップドロスが発生しやすくなり塗装後の外観を損ねる原因となる。また、Mg含有量が4質量%を超えるとめっき層の加工性が低下し、塗装鋼板を加工した場合に大きな塗膜割れの原因となる。最も好ましいMg含有量は2.5～3.5質量%である。

【0019】このような量でA1及びMgをZn中に含むZn-A1-Mgの三元組成において、溶融Zn-A1-Mgめっき層中にZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の相が晶出すると、Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相は、光沢が高いため目立った模様となり表面外観を悪くするとともに耐食性も悪くなる（前記特開平10-226865公報及び特開平10-306357号公報参照）。このZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相は、塗装後においても目立った模様となり表面外観を悪くするとともに耐食性も悪くなる。そのため、本願出願人等が鋭意検討した結果、Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相の大きさは溶融めっき浴温と溶融めっき層の速度に依存していることが判った（前記特開平10-226865公報参照）。そのため、本発明の第一の態様において使用する溶融Zn-A1-Mgめっき金属板、例えば溶融Zn-A1-Mgめっき鋼板の製造において、例えば溶融めっき浴の浴温を融点以上450℃以下とし、且つめっき後の冷却速度を10℃/秒以上に制御すると、前記のZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相は現れず、表面欠陥のない金属組織が得られる。

【0020】また、本発明の第二の態様において、金属板のめっき層中のTi及びBは、前記溶融Zn-A1-Mgめっき層中のZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相の生成・成長を抑制する作用を有する（特開平10-306357号公報参照）。Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相は、光沢が高いため目立った模様となり塗装後の外観を悪くするとともに耐食性も悪くなる。この場合Ti含有量が0.002質量%未満ではZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相の生成・成長抑制効果が十分でなく、0.1質量%を超えるとめっき層中にTi-A1系の析出物が成長し、めっき層表面に凹凸が生じ塗装後の外観を損ねる原因となるので、Ti含有量は0.002～0.1質量%の範囲内にする必要がある。B含有量が0.001質量%未満ではZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相の生成・成長抑制効果が十分でなく、0.045質量%を超えるとめっき層中にTi-BあるいはA1-B系の析出物が成長し、めっき層表面に凹凸が生じ、塗装後の外観を損ねる原因となるので、B含有量は0.001～0.045質量%の範囲内にする必要がある。

【0021】上記のような本発明の第一及び第二の態様における溶融Zn-A1-Mgめっき層を有する金属板を使用すると、めっき中に4質量%以上のA1を含有していることによりめっき層の腐食速度が抑制され、さらにMgを含有していることにより、めっき層の腐食速度がさらに抑制されているので、平坦部の耐食性はもとより、塗装金属板の塗膜傷付き部や切断端面近傍の塗膜下ではめっき層中のA1とMgが緻密で難溶性の腐食生成物を形成する作用を示し、さらに、この安定な腐食生

成物が外部から侵入してくる腐食性イオンを遮蔽する作用を有しているため、塗膜傷付き部、切断端面やその近傍に塗膜ふくれやさびが発生しにくいという際立った特徴を有する。

【0022】本発明の塗装金属板は、従来の塗装金属板と同様に連続塗装ラインを用いて製造される。まず、上記の特定のめっき層を有する金属の表面に化成処理が施される。この際の化成処理皮膜には特に制限はなく、クロメート系皮膜であってもノンクロメート系皮膜であってもよい。例えば、クロメート系皮膜の場合、耐食性、塗膜密着性を確保するため、クロム付着量に関して全Cr量を $5\sim 100\text{ mg/m}^2$ にするのが好ましい。さらに、ノンクロメート系皮膜の場合、耐食性、塗膜密着性を確保するため、皮膜量を $10\sim 100\text{ mg/m}^2$ にすることが好ましい。

【0023】本発明の第一及び第二の態様において、このようにして化成処理膜が形成された $Zn-A1-Mg-(Ti-B)$ 系のめっき層を有する金属板の表面に更に下塗り塗膜を形成するが、この際の下塗り塗膜は、従来の溶融亜鉛めっき鋼板や溶融 $Zn-A1$ めっき鋼板と同様の塗膜厚や塗膜樹脂を用いて同様の方法で形成することができる。塗膜厚は従来の溶融亜鉛めっき鋼板や溶融 $Zn-A1$ めっき鋼板と同様の $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。同様にして、塗膜樹脂として、エポキシ系、エポキシ・ウレタン系、アクリル系、ポリエステル系、フェノキシ樹脂系などを使用することができる。更に、下塗り塗料中に防錆顔料として、クロム酸ストロンチウム、クロム酸カルシウム、クロム酸バリウム、クロム酸亜鉛などのクロム酸系防錆顔料や、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカカルシウム系などのノンクロメート系の防錆顔料を単独であるいは二種類以上を塗膜樹脂に添加して下塗り塗膜を形成することができる。

【0024】例えば、クロム酸系防錆顔料として代表的に使用されるクロム酸ストロンチウムの場合、クロム酸ストロンチウムを不揮発分に対して $10\sim 60$ 質量%の範囲が好ましく、より好ましくは $25\sim 30$ 質量%である。一般にクロム酸ストロンチウムが $10$ 質量%未満では、従来の溶融亜鉛めっき鋼板や溶融 $Zn-A1$ めっき鋼板よりも優れた耐食性を有するが、重防食用途としては十分な耐食性が得られず、逆に $60$ 質量%を超えても耐食性向上効果は飽和し、塗膜の加工性や塗膜密着性が低下し、塗装金属板を加工した場合に大きな塗膜割れや塗膜剥離の原因となる。

【0025】また、非クロメート系防錆顔料として、例えば、多孔質シリカ粒子にカルシウムイオンをイオン交換により結合させた防食抑制剤（以下、シリカカルシウム系と称する）の場合、シリカカルシウム系防錆顔料を不揮発分に対して $2\sim 50$ 質量%の範囲で添加することが好ましく、より好ましくは $5\sim 25$ 質量%であ

る。また、本発明の別の態様においては、防錆剤を添加しなくともよい場合がある。本発明の構成においては、防錆剤を添加しなくとも十分な耐久性を得られる場合があり、特に非クロメート系の化成処理膜を用いると、クロム不含の塗装金属板となる。

【0026】本発明において、下塗り塗膜の上に更に上塗り塗膜が形成されるが、この際の上塗り塗膜についても従来の溶融亜鉛めっき鋼板や溶融 $Zn-A1$ めっき鋼板と同様の塗膜厚や塗膜樹脂を用いて同様の方法で形成することができる。即ち、上塗り塗膜の樹脂は特に限定はされるものではなく、例えばポリエステル系、ウレタン系、アクリル系、シリコン変性ポリエステル系、シリコンアクリル系、ポリ塩化ビニル系及びフッ化ビニリデン系フッ素樹脂などの熱硬化型及び熱可塑型のいずれの塗膜樹脂を使用してもよい。また、顔料を含有して着色されたカラー塗膜であっても、透明なクリア塗膜であってもよく、必要に応じてこれらの樹脂に無機系及び有機樹脂系の骨材や粉末を添加することができる。さらに、これらの塗膜は、塗料をロールコーターなどで塗装することによってあるいは樹脂フィルムを積層することによって形成することができる。

【0027】このようにして、金属板として本発明による特定の $Zn-A1-Mg$ 系めっき層（第一の態様）又は $Zn-A1-Mg-(Ti-B)$ 系めっき層を有する金属板を使用し、その上に化成処理膜、下塗り塗膜及び上塗り塗膜を設けると、めっき層中に $A1$ 及び $Mg$ が含有していることにより金属板平坦部の優れた耐食性はもとより、従来技術では不可能であった、めっき金属板の端部の優れた耐食性と塗膜傷付き部の優れた耐食性を有する塗装金属板が得られ、このようにして得られた塗装金属板は、建築用の内・外装建材用金属板、冷蔵庫、洗濯機、電子レンジ等の家電製品、自動販売機、事務機器、自動車、エアコン室外機等の耐食性が要求される部材として好適に使用することが可能となる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1～18及び比較例1～8）表1に示す $Zn$ 、 $A1$ 、 $Mg$ 、 $Ti$ 及び $B$ 含有量を有する溶融 $Zn-A1-Mg$ 系のめっき鋼板及び $Zn-A1-Mg-(Ti-B)$ 系のめっき鋼板（板厚： $0.4\text{ mm}$ 、片面めっき付着量： $120\text{ g/m}^2$ ）をゼンジミア方式の連続溶融めっきライン（営業生産機）で製造した。これらのめっき鋼板を表面調整処理を施して、湯洗、水洗により洗浄し、乾燥した。しかる後、塗布型クロメート処理液〔日本ペイント株式会社製、商品名：サーフコートNRC300NS〕をロールコーターで塗布して、水洗することなく $100^\circ\text{C}$ で乾燥させ、全Cr量が $40\text{ mg/m}^2$ のクロメート皮膜を形成した。

【0029】次いで、このようにして形成したクロメート皮膜の上に、クロム酸ストロンチウムを不揮発分に対して25質量%を配合し、その他に体質顔料として酸化チタン及びシリカ粉末を配合したエポキシ樹脂の下塗り塗料を乾燥膜厚で5 $\mu$ mとなるように塗装して、200℃で乾燥して下塗り塗膜を形成した。このようにして形成された下塗り塗膜の上に、フッ化ビニリデン系フッ素系樹脂の上塗り塗料を乾燥膜厚で22 $\mu$ mになるように塗装し、同様に250℃で乾燥して上塗り塗膜を形成し、上塗り塗膜としてフッ素樹脂系塗膜を有する本発明の塗装金属板1~9を作成した(実施例1~9)。また、クロメート皮膜の上に、クロム酸ストロンチウムを不揮発分に対して25質量%を配合し、その他に体質顔料として酸化チタン粉末及びシリカを配合したエポキシ樹脂の下塗り塗料を乾燥膜厚で5 $\mu$ mになるように塗装して、215℃で乾燥後して下塗り塗膜を形成した後、ポリエステル系樹脂の上塗り塗料を乾燥膜厚で13 $\mu$ mになるように塗装し、同様に215℃で乾燥して上塗り塗膜を形成し、上塗り塗膜としてポリエステル系樹脂塗膜を有する本発明の塗装金属板10~18を作成した(実施例10~18)。

【0030】また、比較のために、溶融亜鉛(0.2%A1)めっき鋼板、溶融Zn-5%A1めっき鋼板及び溶融Zn-55%A1めっき鋼板を使用して同様な塗装を施してフッ素系樹脂系塗膜を有する比較用塗装鋼板1~3(比較例1~3)及びポリエステル系樹脂を有する比較用塗装金属板5~7を作成した(比較例5~7)。さらに、溶融Zn-55%A1めっき鋼板を用いて、クロム酸ストロンチウムを不揮発分に対して50質量%を配合した下塗り塗料を塗装して、各々フッ素系樹脂上塗り塗膜及びポリエステル系上塗り塗膜を有する比較用塗装鋼板4及び8を作成した(比較例4及び比較例8)。

【0031】このようにして作成された本発明による塗装鋼板及び比較用塗装鋼板に対して、下記の耐食性試験を行った。

#### (1) 促進耐食性試験

塗装鋼板の上下の切断端面及び裏面を塗料で補修し、さらに平坦部の塗膜にカッターナイフで塗膜に傷を入れた

試験片を600サイクルの酸性雨複合腐食試験[1サイクル:①0.1%NaCl腐食液噴霧(温度:35℃×1時間、pH:4、硫酸で調整)→②乾燥(温度:50℃×4時間)→③湿潤(温度:50℃×3時間、相対湿度:98%)]を行った後、補修していない切断端面から発生した塗膜ふくれ(エッジクリープ)と切断端面の切り口の赤さび発生率を測定した。また、塗膜傷付き部からのさび発生率を測定した。補修してない切断端面からの塗膜ふくれ幅が0.5mm以下のものを記号◎、塗膜ふくれ幅が0.6~1.0mmのものを記号○、塗膜ふくれ幅が1.1~2.0mmのものを記号△、塗膜ふくれ幅が2.0mm超のものを記号×で評価した。次に、赤さびの発生率を、切断面切り口の試験対象部の面積100に対して、耐食試験でこの部位に生じた赤さびの発生率として求め、切断端面の切り口に赤さびの発生が認められないものを記号◎、5%以下のものを記号○、6~20%のものを記号△、20%超のものを記号×で評価した。さらに、同様に塗膜傷付き部からさびの発生が認められないものを◎、25%以下のものを記号○、26~50%のものを記号△、50%超のものを記号×で評価した。

#### 【0032】(2) 屋外暴露耐食性試験

塗装鋼板の上下の切断端面及び裏面を塗料で補修した試験片を千葉県市川市の東京湾岸から800mの内陸部の暴露試験場で3年3ヶ月間屋外暴露試験を行った後、補修してない切断端面から発生した塗膜ふくれの幅及び切断端面の切り口の赤さび発生率を測定した。補修してない切断端面からの塗膜ふくれ幅が0.5mm以下のものを記号◎、0.6~1.0mmのものを記号○、1.1~2.0mmのものを記号△、2.0mm超のものを記号×で評価した。また、切断端面の切り口に赤さびの発生が認められないものを記号◎、5%以下のものを記号○、0.6~20%以下のものを記号△、20%超のものを記号×で評価した。これらの結果を表1及び表2に示す。

#### 【0033】

#### 【表1】

## 上塗り塗膜としてフッ素系樹脂を使用した塗装金属板の耐食性

		めっき層の組成 (重量%)					下塗り塗膜中のフッ素含有量 (重量%)	促進耐食性			暴露耐食性	
		Zn	Al	Mg	Ti	B		切断端面		塗膜傷付部さび	切断端面	
								塗膜ふくれ	赤さび		塗膜ふくれ	赤さび
実施例 1	残部	6	3	—	—	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 2	残部	4	3	—	—	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 3	残部	9	3	—	—	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 4	残部	6	3	0.02	0.008	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 5	残部	4	3	0.02	0.008	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 6	残部	9	3	0.02	0.008	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 7	残部	6	1	0.02	0.008	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 8	残部	4	1	0.02	0.008	—	25	○	○	○	◎	◎
実施例 9	残部	9	1	0.02	0.008	—	25	○	○	○	◎	◎
比較例 1	残部	0.2	—	—	—	—	25	△	△	×	◎	◎
比較例 2	残部	5	—	—	—	—	25	△	△	△	◎	◎
比較例 3	43.40	55	—	—	—	—	25	×	△	◎	△	△
比較例 4	43.41	55	—	—	—	—	50	×	△	◎	△	△

【0034】

【表2】

## 上塗り塗膜としてポリエステル系樹脂を使用した塗装金属板の耐食性

		めっき層の組成 (重量%)					下塗り塗膜中のフッ素含有量 (重量%)	促進耐食性			暴露耐食性	
		Zn	Al	Mg	Ti	B		切断端面		塗膜傷付部さび	切断端面	
								塗膜ふくれ	赤さび		塗膜ふくれ	赤さび
実施例 10	残部	6	3	—	—	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 11	残部	4	3	—	—	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 12	残部	9	3	—	—	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 13	残部	6	3	0.02	0.008	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 14	残部	4	3	0.02	0.008	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 15	残部	9	3	0.02	0.008	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 16	残部	6	1	0.02	0.008	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 17	残部	4	1	0.02	0.008	—	25	◎	○	○	◎	◎
実施例 18	残部	9	1	0.02	0.008	—	25	◎	○	○	◎	◎
比較例 5	残部	0.2	—	—	—	—	25	△	△	×	◎	◎
比較例 6	残部	5	—	—	—	—	25	△	△	△	◎	◎
比較例 7	43.40	55	—	—	—	—	25	×	△	◎	○	△
比較例 8	43.41	55	—	—	—	—	50	×	△	◎	○	△

【0035】以上の結果から、本発明の塗装鋼板は、促進耐食性及び暴露耐食性の両方に優れている。特に、本発明の塗装鋼板は、切断端面及び塗装傷付き部の耐食性の両方がバランスよく優れたものであることは特筆すべきである。また、溶融Zn-Al-Mg系のめっき鋼板を基材として用いた実施例（実施例1～3及び実施例7～9）とZn-Al-Mg-(Ti-B)系のめっき鋼板を基材として用いた実施例（実施例4～6及び実施例10～12）と同様に優れた効果を奏することが判った。

【0036】（実施例19及び20、参考例及び比較例1～11）表3に示すZn、Al、Mg、Ti及びBを含有する溶融Zn-Al-Mg-(Ti-B)系めっき鋼板と、Zn、Al及びMgを含有する溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板（板厚：0.4mm、片面めっき付着量：120g/m<sup>2</sup>）をゼンジミア方式の連続溶融めっきライン（営業生産機）で製造した。これらのめっき鋼

板を表面調整処理を施して、湯洗、水洗により洗浄し、乾燥した。しかる後、このようにして製造された溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のうち一方は、（イ）塗布型のチタン系非クロム処理を両面に施し、水洗することなく到達板温100℃で乾燥させ、全皮膜量が75mg/cm<sup>2</sup>のチタン系塗布型前処理皮膜を形成した。また、このようにして製造された溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のうち他方は、（ロ）同様に塗布型クロメート処理を両面に施し、全Cr量が40mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を形成した。

【0037】次いで、このようにして形成した塗装前処理皮膜の上に、体質顔料として酸化チタンとシリカ粉末を含有し、防錆顔料のないエポキシ樹脂の下塗り塗料を乾燥膜厚で5μmとなるように塗装して、到達板温215℃で乾燥焼付けて下塗り塗膜を形成した。このようにして形成された下塗り塗膜の上に、ポリエステル系樹脂



の上塗り塗料を乾燥膜厚で $13\mu\text{m}$ になるように塗装し、到達板温度 $215^{\circ}\text{C}$ で乾燥焼付けて上塗り塗膜を形成し、塗装金属板を作製した(実施例19~22)。

【0038】一方、比較のため基材として、溶融亜鉛めっき鋼板(0.2%A1)、溶融Zn-5%A1めっき鋼板を使用し、実施例と同様な処理及び塗装を施して塗装鋼板を作製した(比較例9、11、12、14及び15)。また下塗り塗料に非クロム系防錆顔料(シリカ-カルシウム系)を不揮発成分に対して25質量%配合して塗装し、他の条件は前記と同様の工程で塗装鋼板を作

製した(比較例10、13及び16)。さらに、各基材に下塗り塗膜としてのクロム酸ストロンチウムを不揮発成分に対して25質量%配合して塗装し、他の条件は前記と同様の工程で塗装鋼板を作製した(参考例及び比較例17~19)。

【0039】このようにして作製した塗装鋼板について、前述の実施例1~18及び比較例1~8と同様に耐食性試験を行った。結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

上塗り塗膜：ポリエステル

区分	番号	めっき層の組成 (質量%)					D 塗 装 前 処 理	下塗り塗膜中の 防錆顔料含有量 (質量%)		促進耐食性			屋外暴露耐食性	
		Zn	Al	Mg	Ti	B				切断面		塗膜 傷付部さび	切断端面	
										ふくれ	赤さび		ふくれ	赤さび
		I	II											
実施例	19	残部	6	3	0.02	0.008	イ	-	-	○	○	○	◎	○
	20	残部	6	3	-	-	イ	-	-	○	○	○	◎	○
	21	残部	6	3	0.02	0.008	ロ	-	-	○	○	○	◎	○
	22	残部	6	3	-	-	ロ	-	-	○	○	○	◎	○
比較例	9	残部	0.2	-	-	-	ロ	-	-	×	△	×	○	○
	10	残部	0.2	-	-	-	ロ	25	-	×	△	×	○	○
	11	残部	5	-	-	-	イ	-	-	×	△	△	△	○
	12	残部	5	-	-	-	ロ	-	-	△	△	△	○	○
	13	残部	5	-	-	-	ロ	25	-	△	△	△	○	○
	14	43.3	55	-	-	-	イ	-	-	×	×	○	×	×
	15	43.3	55	-	-	-	ロ	-	-	×	×	◎	×	×
	16	43.3	55	-	-	-	ロ	25	-	×	△	◎	×	×
	17	残部	0.2	-	-	-	ロ	-	25	△	△	×	◎	◎
	18	残部	5	-	-	-	ロ	-	25	△	△	△	◎	◎
19	43.3	55	-	-	-	ロ	-	25	×	△	◎	○	△	
参考例	残部	6	3	0.02	0.008	ロ	-	25	◎	○	○	◎	◎	

(注1) 塗装前処理の種類 イ:チタン(非クロム)系 ロ:クロム系

(注2) 下塗り塗膜中の防錆顔料 I:シリカ-カルシウム系 II:クロム酸ストロンチウム系

【0041】表3の結果から、本発明の塗装鋼板は、下塗り塗料中に防錆顔料を含まずとも、耐食性に優れ、特に切断端面や塗膜損傷部の耐食性に優れることが判る。特に、クロメート皮膜を施さなかった実施例19及び20において同等の効果を奏することは特筆すべきことである。

【0042】

【発明の効果】以上のように、化成処理皮膜を形成した金属板の表面に下塗り塗膜を形成し、その上に上塗り塗膜とが形成された塗装金属板において、金属板として、Al:4~10質量%、Mg:1~4質量%及び残部がZn及び不可避免の不純物からなるめっき層又はAl:4

~10質量%、Mg:1~4質量%、Ti:0.002~0.1質量%、B:0.001~0.045質量%、残部がZn及び不可避免の不純物からなるめっき層を有する金属板を使用すると、めっき層中にAl及びMgを含有しているため金属板の平坦部の耐食性はもとより、塗装金属板の塗膜傷付き部や切断端面近傍の塗膜下ではめっき層中のAlとMgが緻密で難溶性の腐食生成物を形成する作用を示し、さらに、この安定な腐食生成物が外部から侵入してくる腐食性イオンを遮蔽する作用を有しているため、塗膜傷付き部、切断端面やその近傍に塗膜ふくれやさびが発生しにくい。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 2 3 C	2/26	C 2 3 C	2/26
// C 2 3 F	11/00	C 2 3 F	11/00 F

(72)発明者	圓谷 浩	F ターム(参考)	4D075 AE03 BB73X CA33 DA06
	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製		DB01 DB05 DB07 DC02 DC12
	鋼株式会社技術研究所内		DC18 EB15 EB17 EB22 EB33
(72)発明者	菅原 和良		EB35 EB38 EB42 EC13
	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製	4F100	AA02H AA22C AB01A AB09B
	鋼株式会社技術研究所内		AB10B AB18B AK19E AK41E
			AK53D BA05 BA07 BA10A
			BA10E CA14D CC00D EH66B
			EJ68C EJ69C GB07 GB32
			GB48 JB02 JM02C JM02D
			JM02E YY00B
		4K027	AA05 AA22 AB05 AB44 AC82
		4K044	AA02 AB02 BA10 BA14 BA15
			BA17 BA21 BB05 BC02 CA11
			CA16 CA22 CA27 CA53
		4K062	AA01 BA08 BA10 BA14 CA05
			FA12 FA16